

Oxid-bázisú bevonatrendszerek, réteges szerkezetű anyagok szintézise és felületi tulajdonságainak vizsgálata (K62175)

A kutatási feladat két alprogramját a vizsgálati metodológia (termikus analízis, tömegspektroszkópia, rezgési spektroszkópia) azonossága és a felületi jelenségek értelmezésének hasonlósága köti össze.

A. alprogram: *elektrokatalikus aktivitású vegyesoxid bevonatok képződési mechanizmusának vizsgálata.*

Az általunk kidolgozott in situ vizsgálati metodológia alkalmazásával a prekursor sók vizes (H_2IrCl_6 , $Ru(OH)Cl_3$, $Sn(OH)_2(CH_3COO)_{2-x}Cl_x$), illetve alkoholos ($IrCl_3 \cdot 3H_2O$, $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $TaCl_5$) oldatából szol-gél eljárással titánlemez hordozón hőkezeléssel kialakított IrO_2 , RuO_2 , SnO_2 egykomponensű rendszerek, valamint $IrO_2 - SnO_2$, $RuO_2 - SnO_2$, $IrO_2 - Ta_2O_5$, illetve $RuO_2 - IrO_2 - SnO_2$ vegyesoxid filmek képződési mechanizmusának részletes tanulmányozását végeztük el, tömegspektrometriás bomlógáz analízissel kiegészített termogravimetriás (TG-MS), Fourier-transzformációs emissziós infravörös (IRES) és ciklikus voltammetriás (CV) módszerek alkalmazásával. A 200-400 nm vastagságú film képződése során a fő reakció (a kloridok oxiddá alakulása) mellett lejátszódó, s a bevonat tulajdonságait jelentősen befolyásoló szekunder reakciókat (pl. intramolekuláris hidrolízis, felületi karbonilok, karboxilátok, karbonátok, Zundel-típusú szerkezetek képződése és bomlása) részletesen elemeztük. Összefüggést mutattunk ki a filmkialakulás hőmérséklete és a bevonat összetétele, illetve az elektrokémiai aktivitás és a bevonat nemesfém-tartalma között. A bevonatokat fenol-tartalmú modell szennyvíz, illetve gyógyszeripari technológiai szennyvíz lebontására sikeresen alkalmaztuk.

Az $IrCl_3 \cdot 3H_2O$, $TaCl_5$ és $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ prekursorok alkoholos (izopropanol, etanol) oldatából preparált $IrO_2 - Ta_2O_5$ és $IrO_2 - SnO_2$ vegyesoxid rendszerek esetében már alacsony hőmérsékleten (pl. 150 °C-on) intramolekuláris hidrolitikus reakcióban keletkező oxidos komponenseket, nemesfém-karbonilokat, karboxilát-típusú szerkezeteket mutattunk ki. A visszatartott oldószer esetében a szén-szén kötés felhasadása, illetve az alacsony hőmérsékletű CO_2 képződés a nemesfém katalizáló hatásának tulajdonítható. A széles összetétel tartományban szilárd oldatot alkotó vegyesoxid film kialakulásának végső hőmérséklete a nemesfém-tartalommal szoros korrelációt mutat.

A vizes oldatból történő oxidfilm preparálás során nagyobb hozam érhető el, mivel a pirolitikus lépések során az elgőzölgés mértéke jelentősen csökken. A H_2IrCl_6 , $Ru(OH)Cl_3$ és $Sn(OH)_2(CH_3COO)_{2-x}Cl_x$ prekursorok vizes oldatából előállított $IrO_2 - SnO_2$ és $RuO_2 - SnO_2$ típusú bevonatok kialakulása az alkoholos oldatoknál tapasztalt mechanizmustól lényegesen eltér. Bár mindkét esetben a két oxid komponens szilárd oldatot képez, s a filmképződés hőmérséklete és a nemesfém-tartalom között szoros korreláció állapítható meg, a hőkezelés során keletkező, majd magasabb hőmérsékleten elbomló szerves felületi speciesek varianciája lényegesen nagyobb, mint az alkoholos oldatból történő preparálás esetén. A különféle karbonilok mellett híd-, illetve kelát-típusú felületi karbonátok keletkeznek, míg az acetát ligandum bomlása gyakorlatilag a klóreltávozással egyidejűleg (400 °C felett) megy végbe. Az anódos csúcstöltés (s ennek megfelelően az elektród felületén az aktív centrumok száma) 50 - 70 % nemesfém-tartalom között maximális. Ez hasonló az egyéb IrO_2 tartalmú bevonatokhoz, de ennél a preparálási technikánál oxigénfejlődési reakciók esetén lényegesen nagyobb kopásállóság jelentkezik.

A $RuO_2 - IrO_2 - SnO_2$ összetételű vegyesoxid rendszer esetében a filmkialakulás hőmérséklete az irídium-tartalommal arányosan növekszik. Az anódos csúcstöltés (s ennek

megfelelően az elektrokémiai szempontból aktív felület nagysága) azonban kb. 18% irídium-tartalom esetében éles maximumot mutat. Ennél az összetételnél a gyorsan szilárduló bevonatban jelentős mennyiségű gáznemű bomlástermék keletkezik, mely a külső felületi rétegben repedéseket, pórusokat hoz létre, s így módon a fajlagos felület (illetve az elektrokémiai aktív nemesfém komponens diszperzitás-foka) megnövekszik.

A 250 °C hőmérsékleten, 50 bar nyomáson elvégzett szennyvíz-lebontási kísérletek biztató eredményeket adtak. A vizsgált gyógyszeripari technológiai szennyvíz esetében a RuO_2 -ot és IrO_2 -ot is tartalmazó bevonat mind a TOC, mind a COD értéket 3 órás kezelés során 87%-al csökkentette. A fenolát-tartalmú szennyvíz esetén 2 óra alatt a TOC érték 84%-al, a COD érték 82%-al csökkent. Az IrO_2 - Ta_2O_5 típusú vegyesoxid esetében a fenolát-tartalmú modell szennyvíz TOC értéke 2 óra alatt 85%-al, a COD érték 89%-al csökkent.

B. alprogram: réteges szerkezetű ásványok vizsgálata.

Rendezett és rendezetlen szerkezetű kaolinok esetében mechanokémiai felületmódosítást végeztünk, melynek eredményeit termoanalitikai (TG-DTG-DTA), Fourier-transzformációs infravörös (DRIFT) és Raman mikrospektroszkópai módszerekkel, röntgendiffrakcióval, valamint fajlagos felület, illetve pórusméret és pórustérfogat eloszlás mérésekkel teszteltük. A kaolin kvarc-tartalmának mechanokémiai hatását az őrlés során kemometriai módszerekkel vizsgáltuk. A mechanokémiai úton aktivált, illetve az aktivált-interkalált-termikusan deinterkalált minták tulajdonságainak összehasonlítását nitrogén- és ammónia-adszorpciós vizsgálatokkal végeztük el. A karbamiddal kialakított interkalációs komplexek összehasonlító vizsgálata az oldatos és a mechanokémiai (együttőrléses) módszer alkalmazásával történt. A karbamid beépülési mechanizmusára vonatkozóan új modellt publikáltunk. A mechanikai tulajdonságok javítása céljából polimerbe ágyazható, nanométer-tartományba eső delaminált kaolinit interkalációval (s az azt követő termikus deinterkalációval) történő előállítására sikeres előkísérleteket végeztünk. A delaminált állapot fenntartása, a nanorészecskék és a polimer között kialakult határfelület tanulmányozása, valamint az exfoliációra alkalmas interkalációs reagensek (és réteges szerkezetű ásványok) körének feltérképezése további szisztematikus vizsgálatokat igényel.

Az aktivált felületű ásványos kompozitok előállítása céljából vizsgálatainkat más típusú (ioncserére, illetve adszorpcióra alkalmas), hidroxil-csoportokat tartalmazó anyagokra is kiterjesztettük (hidrotalcit, attapulgit, hidromagnezit, hidrocinkit, nesquehonit aurichalcit, szepiolit, jarosit, alunit). Vizsgálatainkat (az alunit és az attapulgit kivételével) általunk szintetizált mintákon végeztük. A dehidratáció és az azt követő részleges kontrakció, a dehidroxiláció, valamint a dehidroxilációval egyidejűleg lejátszódó bomlásfolyamatok (pl. dekarbonizáció) szisztematikus tanulmányozását dinamikus, illetve a termodinamikai egyensúlyt megközelítő (kontrollált sebességű) termoanalitikai vizsgálatokkal végeztük el.

Mechanokémiai kezelés (száraz őrlés) hatására a kaolinit szerkezet részleges dehidroxilációja megy végbe, s az aktív felületi centrumokon a keletkező víz adszorbeálódik (egy része 400 °C-ig is jelen van). A mechanokémiai úton kezelt, formamiddal interkalált, majd termikusan deinterkalált kaolin felületén „szuper-aktív” felületi centrumok alakulnak ki, melyek a formamidot mintegy 300 °C-ig visszatartják, s *in situ* ammóniára és szén-monoxidra bontják el. Míg a fajlagos felület, a pórustérfogat és a savas karakterű felületi centrumok száma a mechanokémiai kezelés hatására növekszik, a módosított felület tulajdonságai erősen függenek a kiindulási ásvány tulajdonságaitól (rendezettség mértéke, víztartalom, az eredeti felület sav-bázis tulajdonságai). A mechanokémiai kezelés során a kvarctartalom (mint mikrométer-átmérőjű őrlőgolyók) hatását a kaolinit delaminációjára és a felület szerkezetére FTIR (DRIFT) és kemometriai módszerek kombinálásával tanulmányoztuk.

Míg a különböző rendezettségű kaolinok karbamiddal vizes oldatban csak 60-80%-ban interkalálhatók, mechanokémiai interkalációval (együttörléssel) – a rétegek rugalmas deformációja következtében – gyakorlatilag 100%-os expanziót értünk el. Ugyanakkor a rendezettség mértéke növekedett, s a krisztallitok mérete az oldatos interkalációval összehasonlítva csökkent. A komplexeket 160 °C-on polipropilén olvadékba keverve a polimer mechanikai tulajdonságainak (pl. szilárdság) jelentős javulása volt tapasztalható, s a kaolinit szemcsék nagy része a nanométer-tartományba esett. Feltételezésünk szerint a kaolinit kettősrétegek között lévő karbamid hőbomlása során keletkező gáztermékek megakadályozták a rétegek visszarendeződést, melyet a kompozitban kimutatható gázzárványok jelenléte is igazol. A karbamid mechanokémiai úton történő beépülésére vonatkozóan új mechanisztikus modellt állítottunk fel. A rétegek közötti térben a karbamid elhelyezkedésére javasolt szerkezeti modell helyességét molekula-mechanikai számításokkal is igazoltuk.

A hidrotalcitok, mint a rétegek között cserélhető negatív töltésű ionokat tartalmazó kettős hidroxidok szerkezetvizsgálata a kaolinit-típusú ásványokhoz hasonló metodológiát igényel (míg a kaolinit kettős rétegek közé bevitt reagensek többlépcsős interkalációval cserélhetők, addig a hidrotalcitok esetében ez ioncserével lehetséges). Kontrollált sebességű termoanalitikai vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a rétegek között karbonát-ionokat tartalmazó szintetikus Mg-Al hidrotalcit szerkezetben háromféleképpen kötött víz van jelen, s a dehidratáció részleges kontrakciót okoz. A dehidratáció és a dehidroxiláció egymást követően, eltérő hőmérséklet tartományban megy végbe. A hőkezelés során kapott vegyesoxid (mely a komponensek molekuláris szintű keveréke) a katalizátor gyártás során potenciálisan alkalmazható.

Az attapulgit és hidromagnezit esetében kétlépcsős dehidratáció, s ugyancsak kétlépcsős dehidroxiláció megy végbe.

A hidrocinkit, nesquehonit és az aurichalcit bomlására vonatkozóan kvázi-egyensúlyi körülmények között lényegesen több információ nyerhető, mint a részfolyamatokat elfedő dinamikus vizsgálat esetén.

Míg a különböző kationokat tartalmazó jarosit és alunít minták esetében a dehidratációs és dehidroxilációs folyamatokat a kation minősége jelentősen befolyásolja, a szulfát-bomlás egy szűk hőmérséklet tartományban lejátszódó homogén folyamat.

Az eredmények hasznosíthatósága:

A nemesfém-tartalmú vegyesoxid bevonatok ivóvizek, szennyvizek biológiailag nehezen lebontható komponenseinek eltávolítására, ipari elektrokatalitikus folyamatokban mérettartó anódként, hipoklorit generáláson keresztül a legkülönbözőbb területeken fertőtlenítésre alkalmazhatók.

A módosított felületű ásványok tervezhető felületi tulajdonságokkal rendelkező, olcsó, környezetbarát adszorbensek, biofilm hordozók, katalizátorok előállítására, vagy polimer (polipropilén, polietilén, polikaprolakton) mátrixba keverve adalékként használhatók. A delaminált (nanoméretű) adalék már 2-5%-ban is jelentősen javítja a mechanikai-kémiai tulajdonságokat (szilárdság, karcállóság, gáztömörség, lángállóság).

A téma lezárásáig a témaszám feltüntetésével megjelent publikációkra 44 független hivatkozást regisztráltunk.

A témaszám feltüntetésével megjelent publikációk:

1. E. Horváth, J. Kristóf, L. Vázquez-Gómez, Á. Rédey and V. Vágvolgyi:
Investigation of RuO₂-IrO₂-SnO₂ thin film evolution – a thermoanalytical and spectroscopic study.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **86**, 141-146, 2006. If.: 1.438
2. L. Vázquez-Gómez, E. Horváth, J. Kristóf, Á. Rédey and A. De Battisti:
Investigation of IrO₂-SnO₂ thin film evolution from aqueous media.
Applied Surface Science, **253**, 1178-1184, 2006. If.: 1.436
3. L. Vázquez-Gómez, E. Horváth, J. Kristóf and A. De Battisti:
Investigation of RuO₂-SnO₂ thin film formation by thermogravimetry-mass spectrometry and infrared emission spectroscopy.
Thin Solid Films, **515**, 1819-1824, 2006. If.: 1.666
4. J. Kristóf, E. Horváth, V. Vágvolgyi and A. De Battisti:
In situ thermoanalytical studies on mixed oxide thin film evolution.
Proceedings of the 1st Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, 30-31 May, 2007, Sopron, Hungary. pp. 19-23. If.: -
5. O. Carmody, R. L. Frost, J. Kristóf, S. Kokot, J. T. Klopogge and É. Makó:
Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical activation with quartz: A diffuse reflectance infrared Fourier transform and chemometrics study.
Applied Spectroscopy, **60**, 1414-1422, 2006. If.: 1.879
6. V. Vágvolgyi, J. Kristóf, E. Horváth and J. Kovács:
Surface acidity and reactivity investigation of mechanochemically activated kaolinite.
Proceedings of the 1st Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, 30-31 May, 2007, Sopron, Hungary. pp. 49-52. If.: -
7. V. Vágvolgyi, J. Kovács, E. Horváth, J. Kristóf and É. Makó:
Investigation of mechanochemically modified kaolinite surfaces by thermoanalytical and spectroscopic methods.
Journal of Colloid and Interface Science, **317**, 523-529, 2008. If.: 2.443
8. V. Vágvolgyi, S. J. Palmer, J. Kristóf, R. L. Frost, E. Horváth:
Mechanism for hydrotalcite decomposition: a controlled rate thermal analysis study.
Journal of Colloid and Interface Science, **318**, 302-308, 2008. If.: 2.443
9. V. Vágvolgyi, L.M. Daniel, J. Kristóf, R. L. Frost and E. Horváth:
Dynamic and controlled rate thermal analysis of attapulgite.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **92**, 589-594, 2008. If.: 1.630
10. V. Vágvolgyi, R.L. Frost, M. Hales, A. Locke, J. Kristóf and E. Horváth:
Controlled rate thermal analysis of hydromagnesite.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **92**, 893-897, 2008. If.: 1.630
11. V. Vágvolgyi, M. Hales, W. Martens, J. Kristóf, E. Horváth and R. L. Frost:
Dynamic and controlled rate thermal analysis of hydrozincite and smithsonite.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **92**, 911-916, 2008. If.: 1.630
12. V. Vágvolgyi, A. Locke, M. Hales, J. Kristóf, R. L. Frost, E. Horváth and W. N. Martens:
Mechanism for decomposition of aurichalcite – a controlled rate thermal analysis study.
Thermochimica Acta, **468**, 81-86, 2008. If.: 1.659
13. V. Vágvolgyi, M. Hales, R.L. Frost, J. Kristóf and E. Horváth:
Conventional and controlled rate thermal analysis of nesquehonite Mg(HCO₃)(OH)·2H₂O.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **94**, 523-528, 2008. If.: 1.630
14. S.J. Parker, V. Vágvolgyi, J. Kristóf, E. Horváth and R.L. Frost:
Thermal decomposition of hydrotalcite with hexacyanoferrate (II) and hexacyanoferrate(III) anions in the interlayer – a controlled rate thermal analysis study.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **96(2)**, 449-454, 2009. If.: 1.630
15. É. Makó, J. Kristóf, E. Horváth and V. Vágvolgyi:
Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension technics- a comparative study.
Journal of Colloid and Interface Science, **330**, 367-373, 2009. If.: 2.443

16. R. L. Frost, S. J. Palmer, J. Kristóf and E. Horváth:
Dynamic and Controlled Rate Thermal Analysis of Halotrichite.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **99(2)**, 501-507, 2010. If.: 1.630
17. J. Kristóf, R. L. Frost, S. L. Palmer, E. Horváth and E. Jakab:
Thermoanalytical studies on natural potassium, sodium and ammonium alunites.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **100(3)**, 961-966, 2010. If.: 1.630
18. R. L. Frost, J. Kristóf and E. Horváth:
Thermoanalytical Studies of silver and lead jarosites and their solid solutions.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **101(1)**, 73-79, 2010. If.: 1.630